第3章　試験設備および試験手法

3.1　試験設備の構築

3.1.1　真空チャンバ

本研究では、宇宙環境模擬するための劣化試験の設備を構築した。試験には図 3.1、図 3.2 に示す真空チャンバを用いた。装置の外観は図 3.3 に示す。このチャンバには周囲に 8 つの小型フランジがあり、上部には蓋となるフランジがついている。真空チャンバのそれぞれのフランジにはT型熱電対（銅とコンスタンタンで構成され、－200~350℃の範囲を測定可能)、窓、リークバルブ、電流導入端子、ターボ分子ポンプ、および光源設置フランジを取り付けている。チャンバ内の測定機器とパソコンのインターフェイスにはNI- DAQ (National Instrument社：SC-2345)を使用し、これを介してPCによる熱電対による温度モニタ、冷却用ペルチェ素子用電圧入力、照度センサ出力モニタを行なった。真空チャンバの大きさは直径 30 cm、高さ 43 cmとなっている。各種測定機器をチャンバ内に入れたときの最高到達真空度は 7×10^{-4} Paであった。

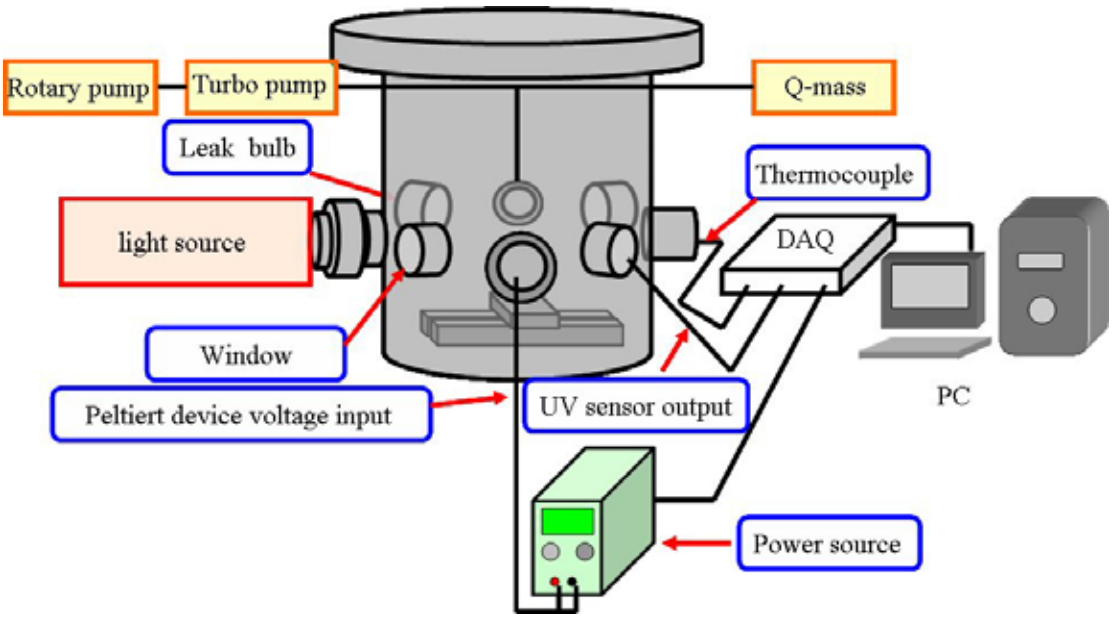


図 3.1　真空チャンバ及び周辺機器

Fig. 3.1　The vacuum chamber and peripheral equipment.

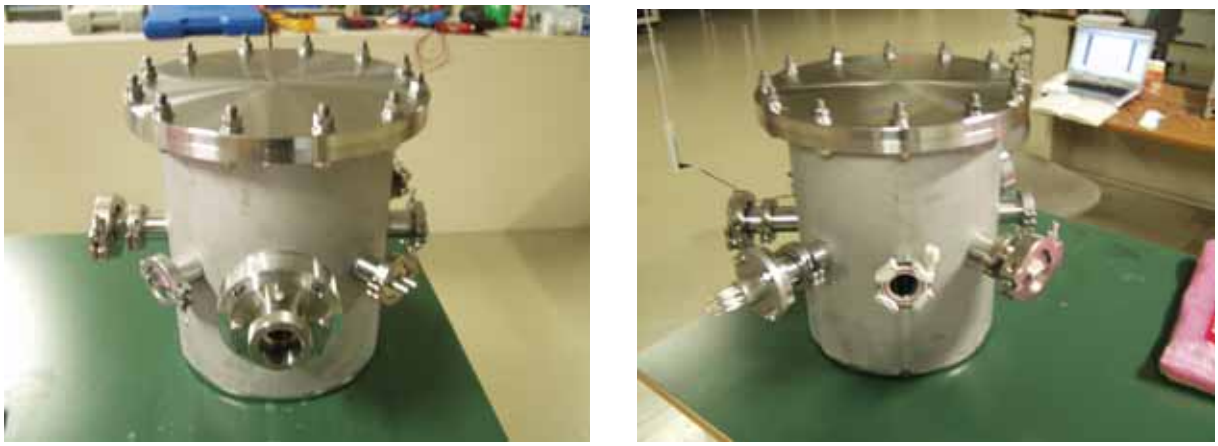


図 3.2　真空チャンバ

Fig. 3.2 The vacuum chamber.

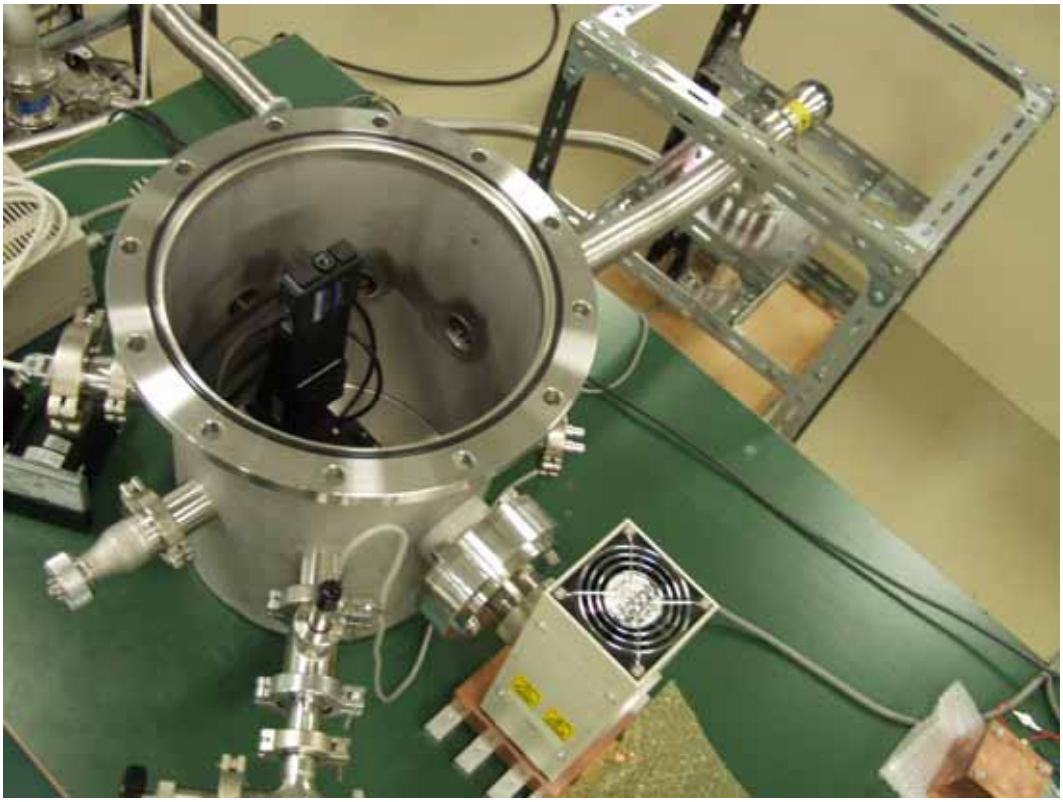


図 3.3　装置の外観

Fig. 3.3　The picture of equipment.

3.1.2　使用光源

(a)重水素ランプ

重水素ランプは浜松ホトニクス 社製：L1835 を使用し、重水素ランプ電源には浜松ホトニクス 社　C3150 を使用した。図 3.4 に重水素ランプの外観図を、表 3.1 と図 3.5 にそれぞれ重水素ランプの性能表とスペクトル分布を示す。なお、図 3.5 のデータは浜松ホトニクス 社から提供されたデータである。

図 3.4　重水素ランプ

Fig. 3.4　The D2 lamp.

表 3.1　重水素ランプの性能表

Table 3.1　The D2lamp Data.

Parameter	Type: L1835
Wavelength	115~400 (nm)
Window	MgF_2
Cooling method	Water-cooled type
Life	300 (hour)

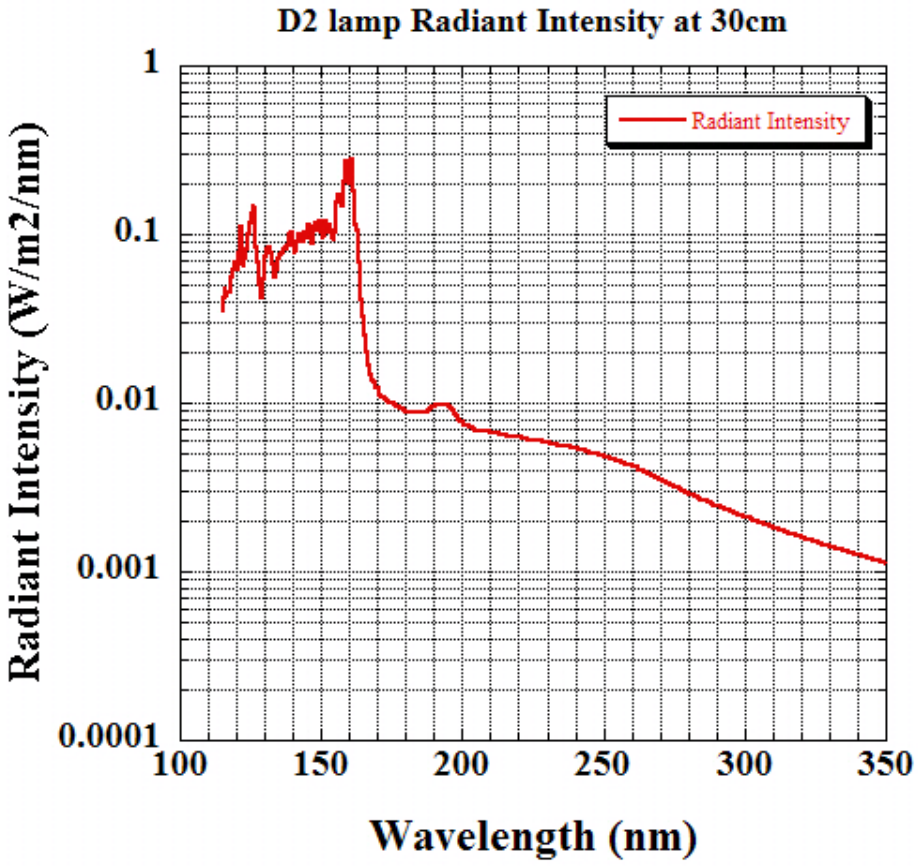


図 3.5　光源中心から 30 cm の距離における重水素ランプスペクトル分布

Fig. 3.5　The spectrum distribution of D2 lamp at 30 cm.

（b）キセノンランプ

キセノンランプ は浜松ホトニクス 社製：L2273 を使用し、ランプハウスに E2420 (浜松ホトニクス 社製)、ランプ電源に C7535 (浜松ホトニクス 社製)を使用した。図 3.6 にキセノンランプの外観図、表 3.2 と図 3.7 にそれぞれキセノンランプの性能表およびにスペクトル分布を示す。なお、図 3.7 のデータは浜松ホトニクス 社から提供されたデータである。

図 3.6 キセノンランプの写真

Fig. 3.6　The picture of Xe lamp.

表 3.2 キセノンランプの性能表

Table 3.2　The Xe lamp Data

Parameter	**Type: L2273**
Wavelength	**185~2000 (nm)**
Window	**Fused silica**
Power consumption	**150 (W)**
Guaranteed life	**1800 (hour)**
Average life	**3000 (hour)**

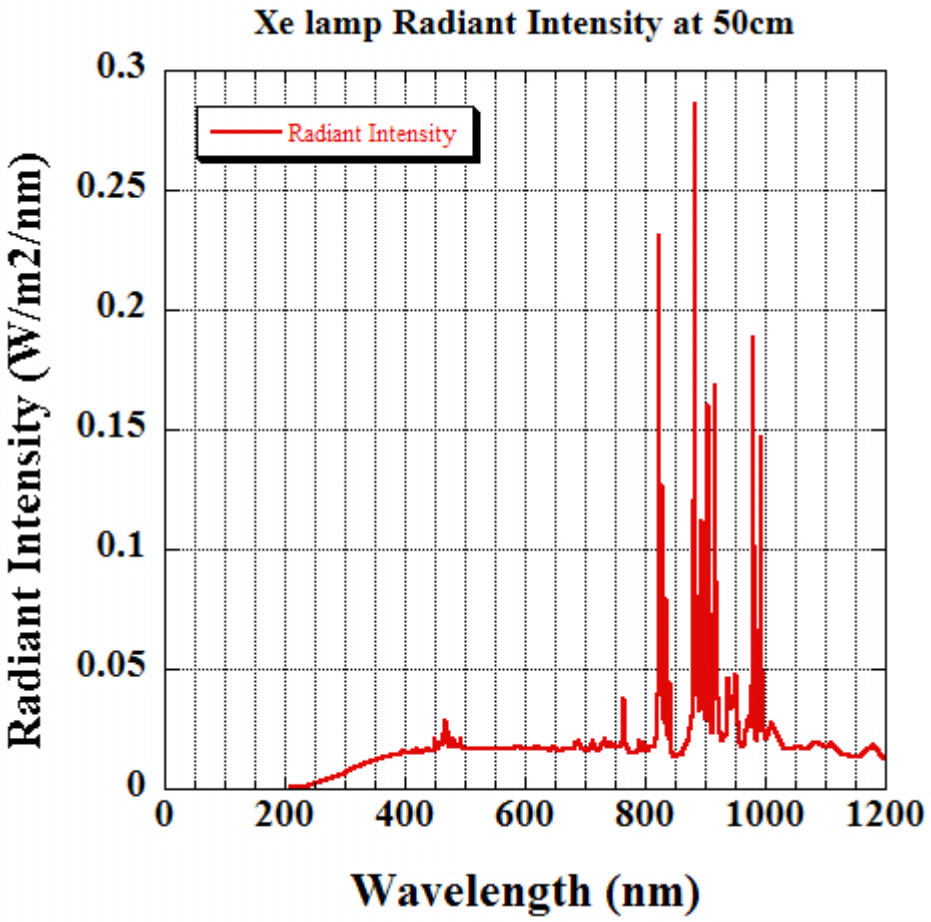


図 3.7　光源中心から 50cm におけるキセノンランプスペクトル分布

Fig. 3.7　The spectrum distribution of Xe lamp at 50cm.

3.1.3　照度計

紫外線光源の放射強度測定用センサとして重水素ランプには UV センサモジュール(浜松ホトニクス社：H8496-16)、キセノンランプにはシリコンフォトダイオード(浜松ホトニクス社：S1226-8BQ)を使用した。以下、図 3.8 にセンサ外観、表 3.3 に UV センサモジュールのデータ、および図 3.9 に放射感度特性を示す。

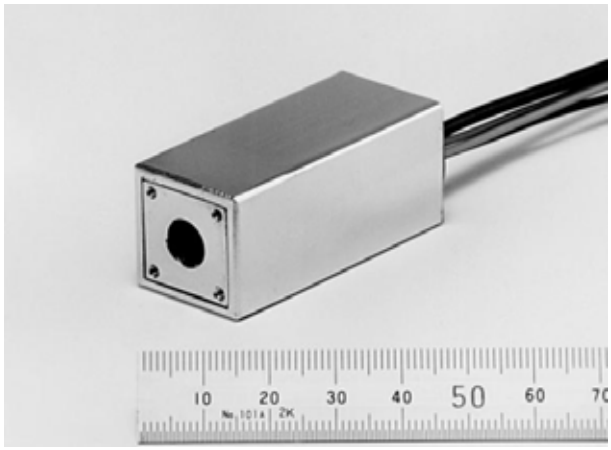


図 3.8　UV センサモジュール H8496-16

Fig. 3.8　The UV sensor module H8464-16.

表 3.3　UV センサモジュール H8496-16 の性能表

Table 3.3　UV sensor module H8496-16 data

Parameter		**Type: H8496-16**
Spectral Response		**160~220(nm)**
Wavelength of Maximum Response		**60(nm)**
Photocathode	**Material**	**Diamond**
	Minimum Effective Area	**φ6(mm)**
Window Material		**Synthetic silica**

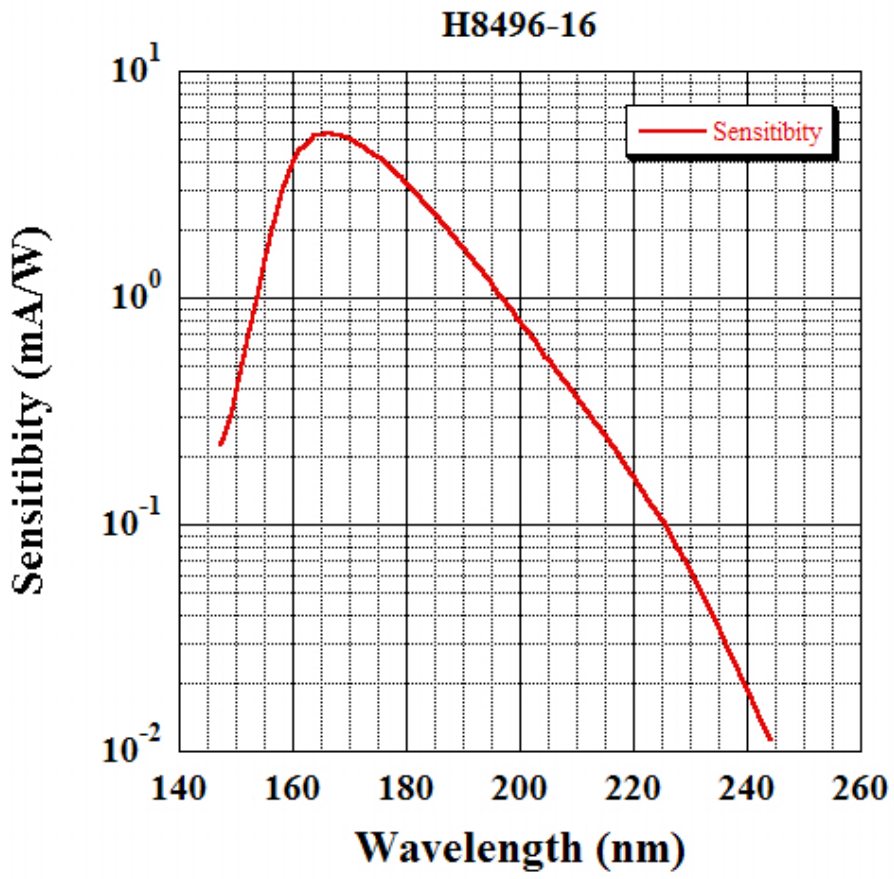


図 3.9　H8496-16 放射感度特性

Fig. 3.9　The H8496-16 Spectral Response.

次に図 3.10 にシリコンフォトダイオード S1226-8BQ の外観図、表 3.4 に性能表および図 3.11 に放射感度特性を示す。

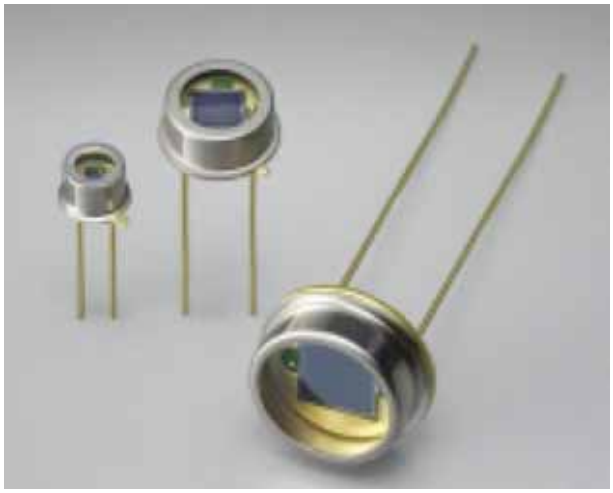


図 3.10　シリコンフォトダイオード S1226-8BQ

Fig. 3.10　The Si photo diode S1226-8BQ.

表 3.4　シリコンフォトダイオード S1226-8BQ の性能表

Table 3.4　Si photo diode　S1226-8BQ　Data

Parameter		**Type: S1226-8BQ**
Spectral Response		**190~1000 (nm)**
Wavelength of Maximum Response		**720 (nm)**
Short-Circuit Current	**Typ.**	**16 (μA)**
	Min.	**12(μA)**
Dark Current		**20 (pA)**
Effective Area		**5.8×5.8 (mm^2)**

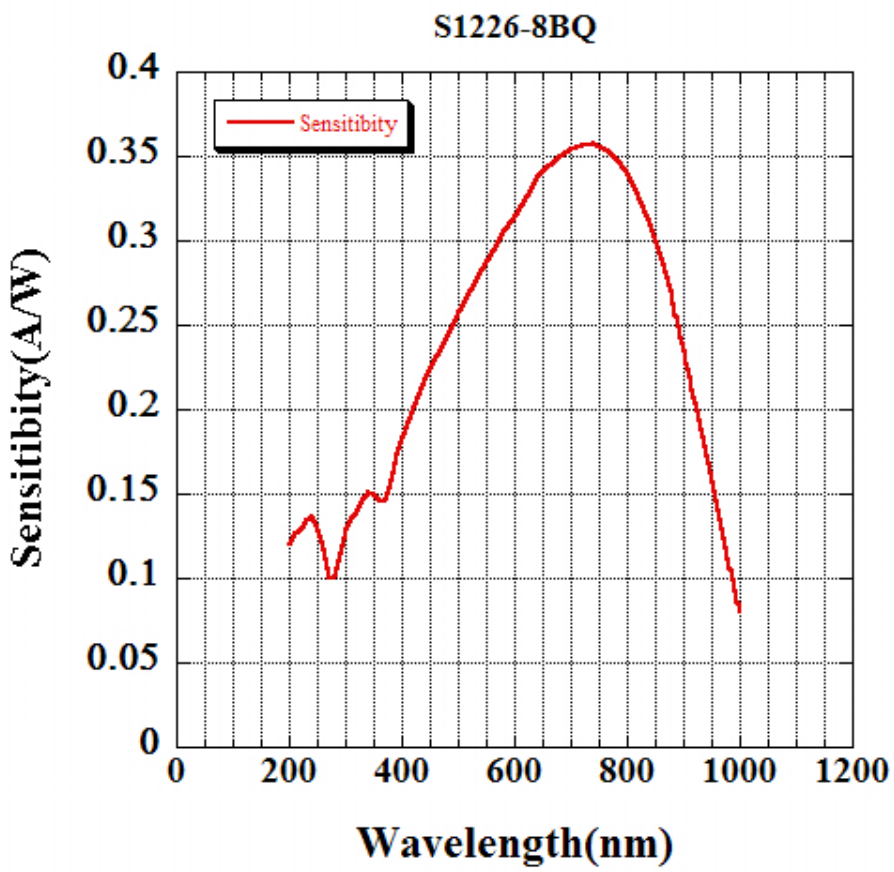


図 3.11　S1226-8BQ 放射感度特性

Fig. 3.11　The S1226-8BQ Spectral Response.

3.1.4　温度制御用冷却装置

試料に紫外線を照射すると表面温度が上昇する。劣化試験において、熱は材料に影響を与える為、温度を室温付近に保ちながら照射を行なう必要がある。本研究ではペルチェ素子 CP-1.4-127-045L と銅板、銅ブロックを用いて温度制御のための冷却装置を製作し温度制御を試みた。温度制御は、ペルチェ素子の付加電圧を制御することによって行なった。ペルチェ素子に接続した電源の出力制御電圧は、電源の外部制御電圧端子に DAQ を接続し、DAQ から出力される電圧をパソコンで制御することにより行なった。電源は最大出力電圧 35 V 最大出力電流 3.0 A の PMC-35-3A (菊水　社製)を使用した。また、DAQ からの制御電圧 *Vi* と電源からの出力電圧 *Vo* の関係は次式のように設定されて

いる。

$$Vo = 3.5 \times Vi \tag{3.1}$$

図 3.12　ペルチェ素子 CP-1.4-127-045L

Fig. 3.12　The Peltiert Device CP-1.4-127-045L.

表 3.5　ペルチェ素子の性能表

Table 3.5　The Peltiert Device data.

	Type: CP-1.4-127-045L
Maximum Voltage	**15.4 (V)**
Maximum Current	**8.5 (A)**
Capacitance	**68.8 (W)**
Size	**80×80×80 (mm^3)**

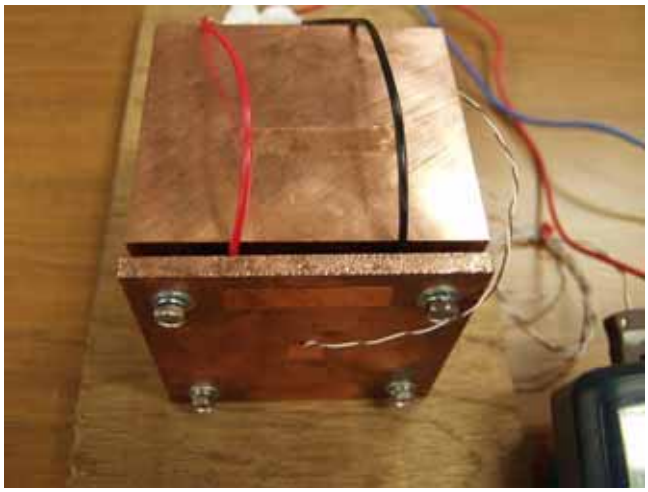


図 3.13　温度制御用冷却装置

Fig. 3.13　The cooling equipment.

3.2 性能評価

3.2.1 放射強度測定

劣化試験に使用する重水素ランプおよびキセノンランプの放射強度測定を行なった。放射強度測定方法は、既知の放射強度スペクトル分布を基にして算出を行なう。重水素ランプでは図 3.5 のデータを、キセノンランプでは図 3.7 を基準として使用した。

はじめに基準となるスペクトルデータを用いて、放射感度特性が既知のセンサで測定した時の出力電流を見積もる。次に放射強度測定試験を行ない、実際に取得した電流値と、基準となるスペクトルデータの見積もった出力電流を比較する。この電流値の比較によって、実際に試験した放射強度が、基準となるスペクトルデータの何倍の放射強度であるか算出する。

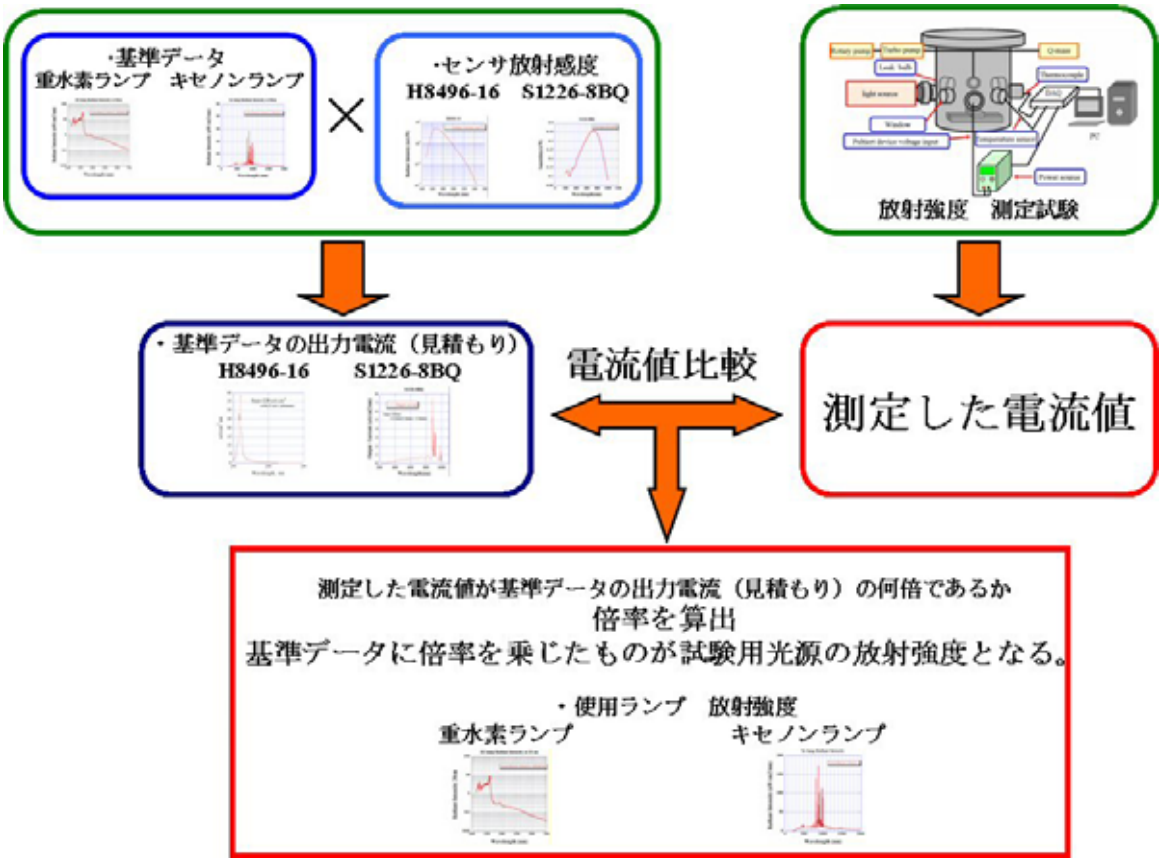
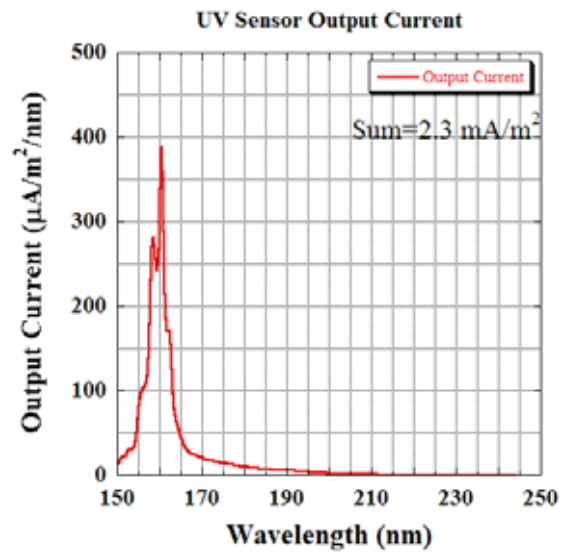


図 3.14　放射強度測定のフローチャート

Fig. 3.14　The flow chart of radiant intensity measurement.

(a)　重水素ランプ強度測定

まず、重水素ランプの強度算出を行なった。基準となる図 3.5 のスペクトル分布に図 3.9 の感度特性を乗じ、積分した。センサ受光面積が単位面積の場合と、実際に使用するセンサの受光面積(φ6 mm)の場合で測定した時、推測される H8496-16 出力電流をそれぞれ図 3.15、図 3.16 に示す。



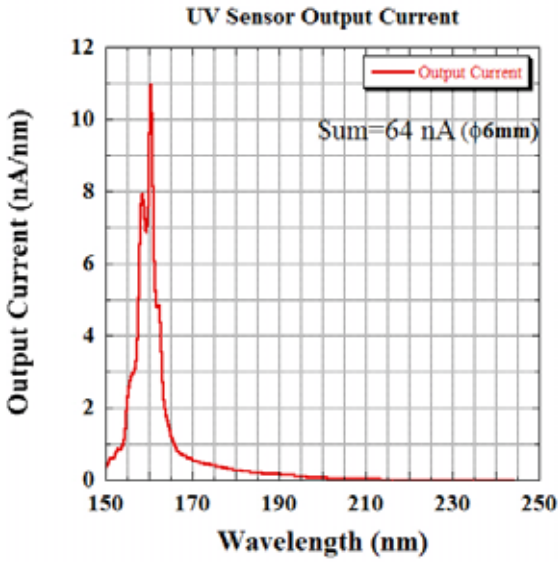


図 3.15　単位受光面積における出力電流　　図 3.16　使用センサにおける出力電流

Fig .3.15　The output current per unit effective area.　Fig. 3.16　The output current when used UV sensor.

実際にこのUVセンサモジュールで測定した場合、1 m^2あたり 2.3 mAの電流を出力する。受光面積は 3 mm×3 mm×π=28 mm^2=0.28 cm^2なので 2.8×10^{-5}倍の 64 nA流れることになる。よって、64 nAの出力電流が検出されたならば、重水素ランプのスペクトル分布は図 3.5 のようになっていると分かる。この基準となる電流 64 nAと試験で測定した重水素ランプの電流値を比較することで強度を算出した。

測定は光源から 20 cm の距離で行なった。そのときの UV センサモジュール H8496-16 の出力電流は 20 nA であった。よって試験で使用した重水素ランプスペクトル分布は図 3.5 の 20 nA/64 nA=0.31 倍となっていることが分かる。　図 3.17、図 3.18 および図 3.19 は重水素ランプの測定時の様子である。

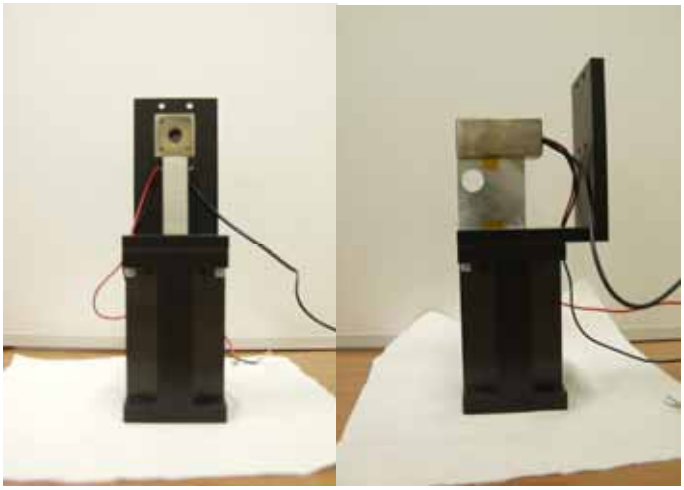
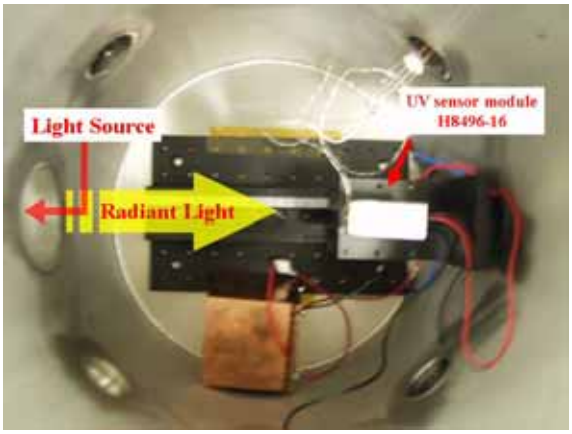


図 3.17　H8496-16 の設置

Fig. 3.17　The H8496-16 Setting.



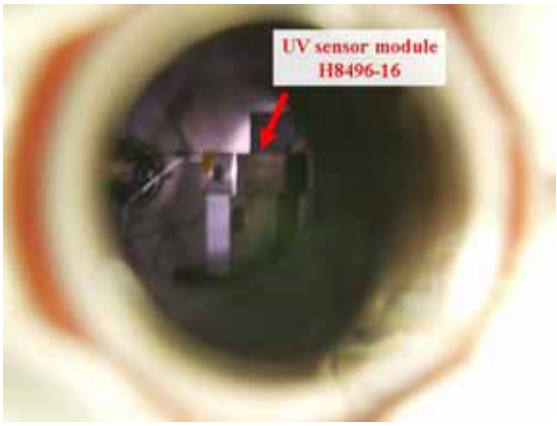


図 3.18　H8496-16　チャンバ内セッティング　　図 3.19　試験の写真

Fig. 3.18　H8496-16 Setting in the chamber.　　Fig. 3.19　The picture is the experiment.

次に試験に使用した重水素ランプのスペクトル分布を算出し、図 3.20 に示す。なお、取扱説明書より、重水素ランプの放射強度が安定するまでの時間は 15~30 分程度である。

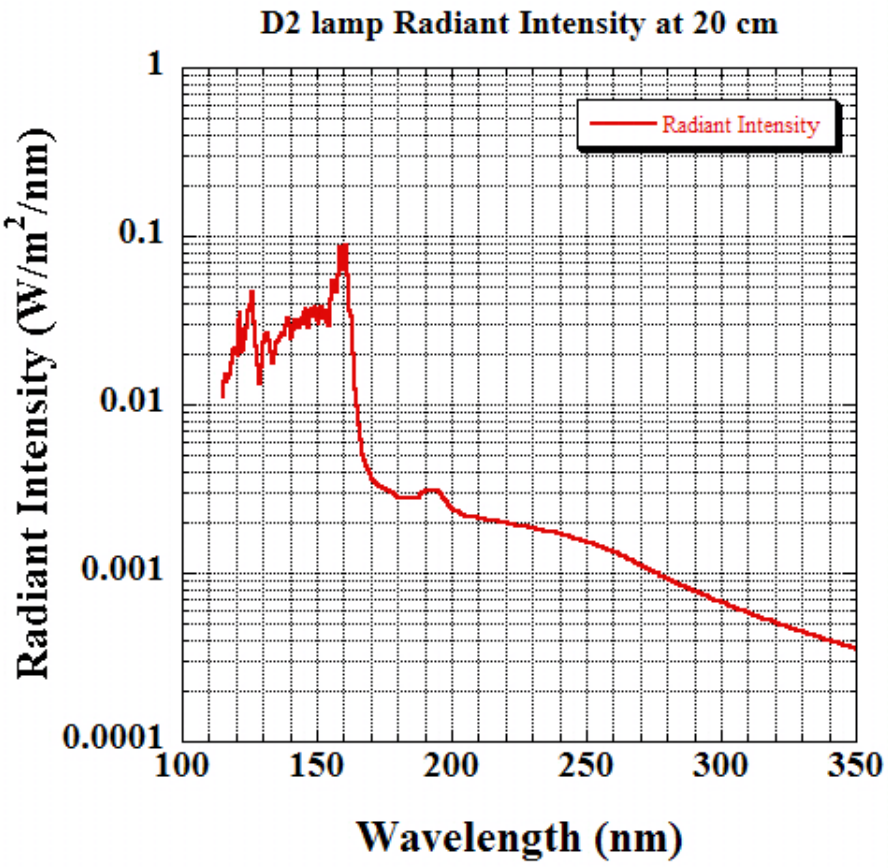
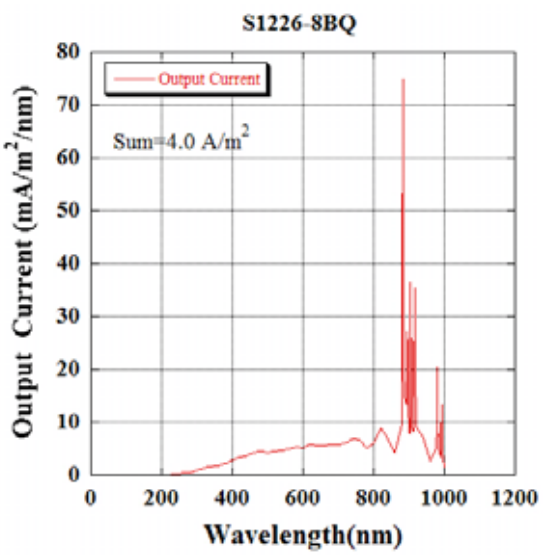


図 3.20　重水素ランプ スペクトル分布

Fig.3.20 The spectrum distribution of D2 lamp

(b)　**キセノンランプ強度測定**

キセノンランプの放射強度測定方法も重水素ランプと同様である。基準となる図 3.7 のスペクトル分布に図 3.11 の感度特性を乗じ、積分した。シリコンフォトダイオード受光面積が単位面積の場合と,実際に使用するシリコンフォトダイオードの受光面積(5.8mm×5.8mm)の場合で測定した時､推測される S1226-8BQ 出力電流をそれぞれ図 3.21、図 3.22 に示す。



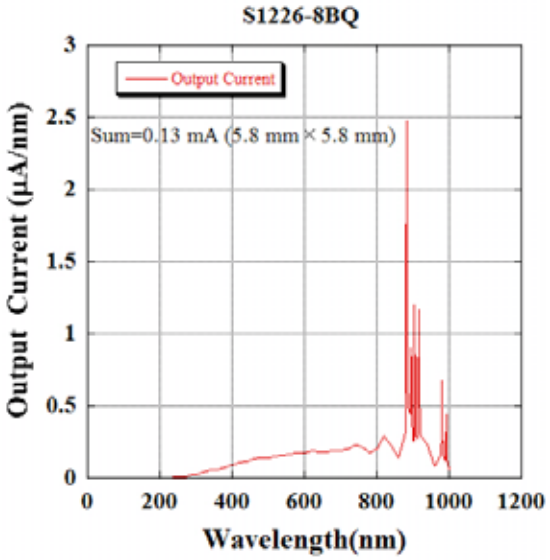


図 3.21 単位受光面積における出力電流　　図 3.22　使用するセンサにおける出力電流

Fig.3.21　The output current per unit effective area.　Fig.3.22　The output current when used UV sensor.

実際にこのシリコンフォトダイオードで測定した場合、1 m^2あたり 4.0 Aの電流を出力する。受光面積は 5.8 mm×5.8 mm=33 mm^2=0.33 cm^2なので 3.3×10^{-5}倍の 0.13 mAが流れることになる。よって、0.13 mAの出力電流が検出されたならば、キセノンランプのスペクトル分布は図 3.7 のようになっていると分かる。

測定の結果、光源より 16.5 cm の位置でシリコンフォトダイオードの出力電流は 0.81 mA であったので、これは図 3.7 と比べ 0.81 mA/0.13 mA=6.2 倍の放射強度であることが分かる。また、試験中さらに強い放射強度に設定を変更し光源からの 8.0 cm 距離に試料を移動した。この時のシリコンフォトダイオードの出力電流は 2.5 mA であった。これは図 3.7 と比べ 2.5 mA/0.13 mA=19 倍であることがわかる。これより試験に使用したキセノンランプの放射強度分布を算出し、図 3.23、図 3.24 に示す。尚、取扱説明書より、キセノンランプが安定するまでに要する時間は 5 分程度である。

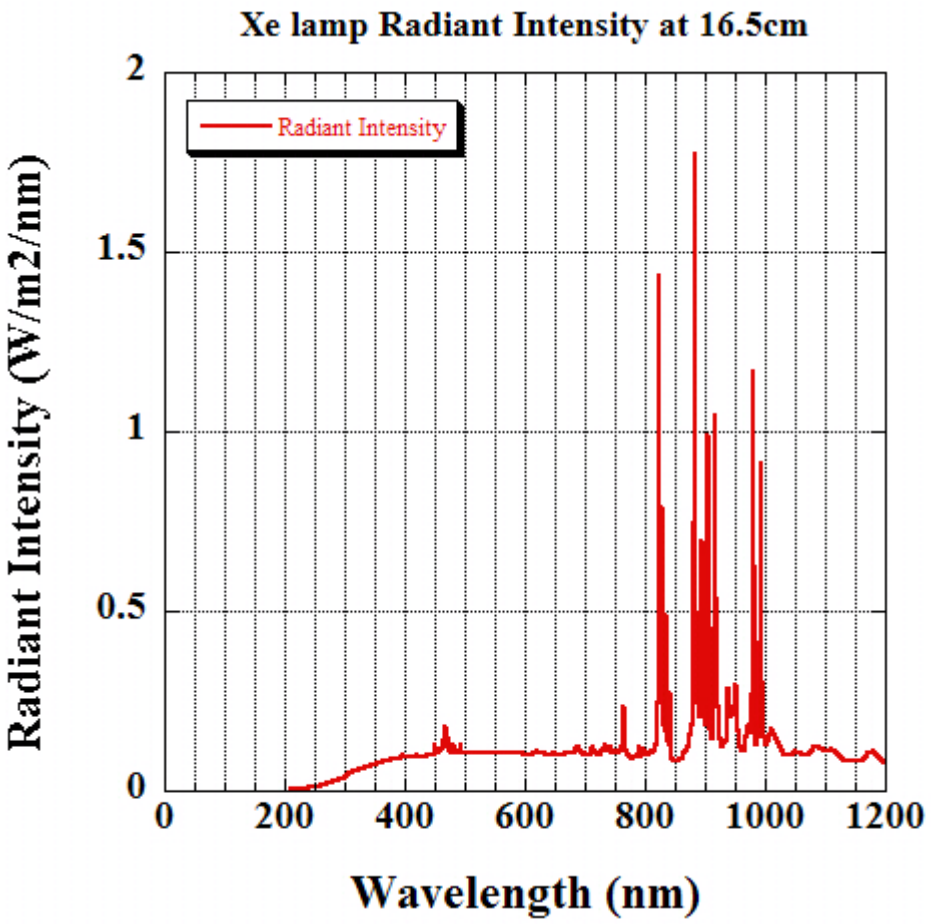


図 3.23　光源より 16.5 cm におけるキセノンランプスペクトル強度分布

Fig. 3.23　The spectrum distribution of Xe lamp at 16.5cm.

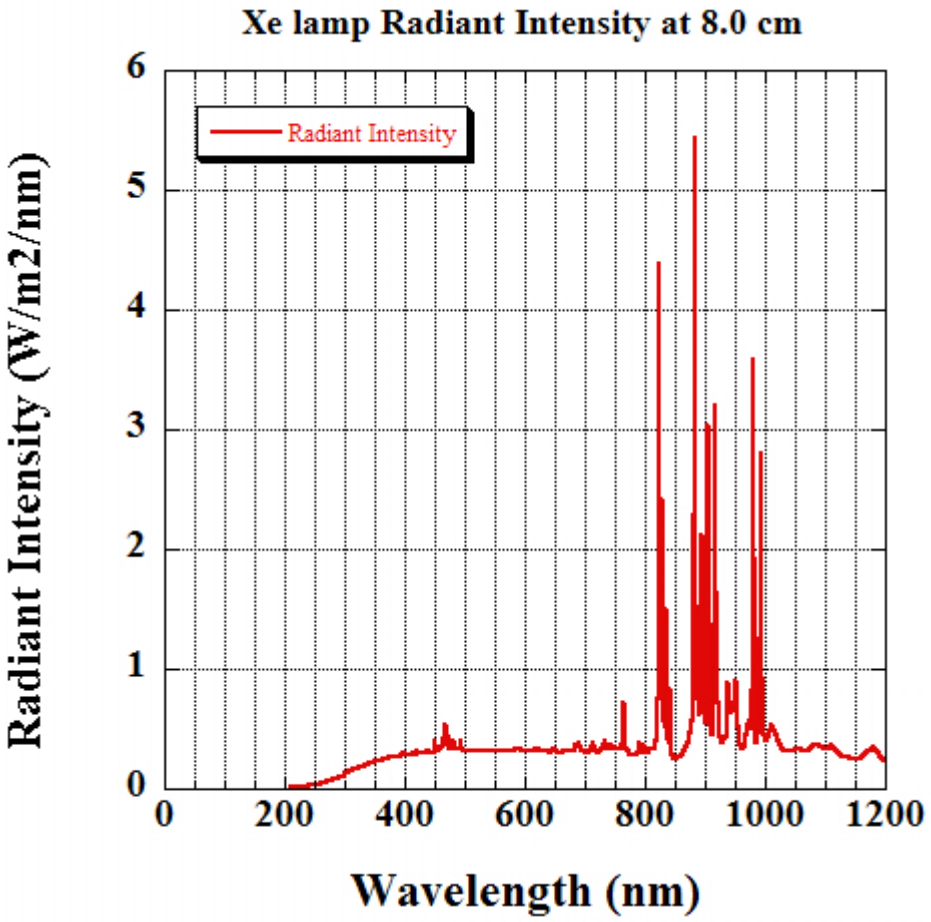


図 3.24　光源より 8cm におけるキセノンランプスペクトル強度分布

Fig. 3.24　The spectrum distribution of Xe lamp at 8cm.

(c)　太陽光との比較

本研究で使用した太陽光スペクトル分布は ASTM (American Society for Testing and Materials)の E-490 Air Mass 0 (2000)である [11]。 これは低軌道環境（高度 100~1000 km）における太陽光スペクトル分布である。このスペクトル分布を図 3.25 に示す。

まず、図 3.20 の重水素ランプスペクトル分布と太陽光と比較をする。比較する波長領域は 120~200 nm とし、結果を表 3.6 に示す。同様に波長領域 200~400 nm でのキセノンランプスペクトル分布と太陽光を比較した結果を表 3.7 に示す。

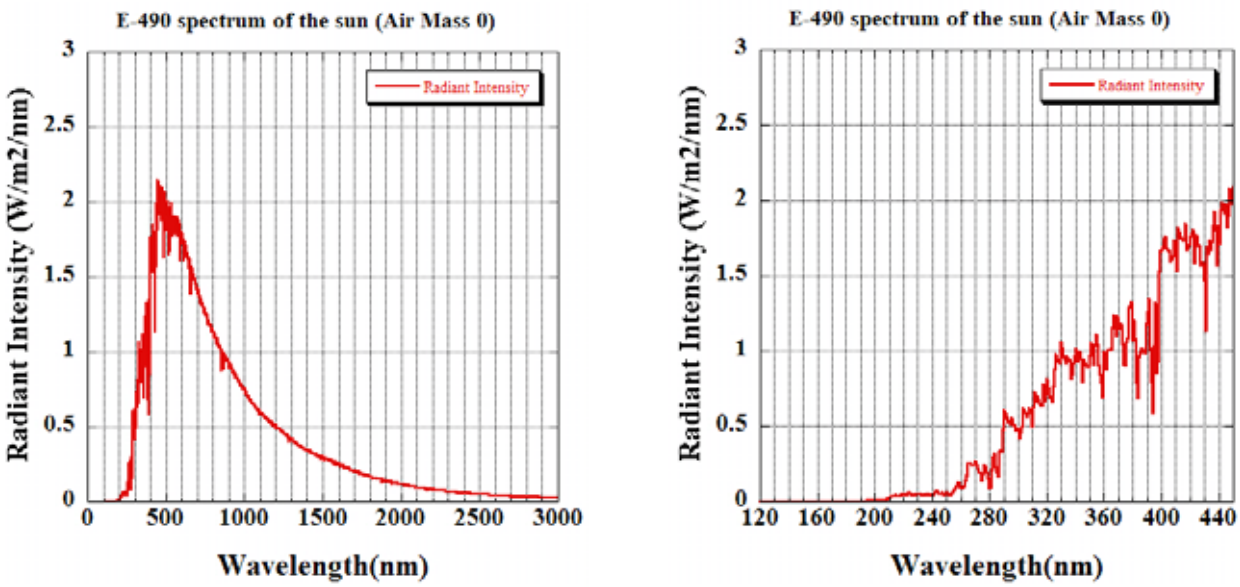


図 3.25　E-490 太陽光スペクトル分布

Fig. 3.25　The spectrum distribution of sun.

表 3.6　太陽光と重水素ランプの比較

Table 3.6　Comparison of sun with D2 lamp

	Total Intensity (W/m^2) Wavelength 120~200 nm	**Ratio of the sunto D2 lamp**
Sun	**0.1**	**—**
D2 lamp	**1.6**	**16**

表 3.7　太陽光とキセノンランプの比較

Table 3.7　Comparison of sun with Xe lamp

		Total Intensity (W/m^2) Wavelength 200~400 nm	Ratio of the sun to Xe lamp
Sun		107	—
Xe lamp	16.5cm	8.6	0.08
	8.0 cm	26	0.24

センサが光源から 20 cm の位置での重水素ランプでは太陽光の 16 倍の強度、キセノンランプでは、光源から 16.5 cm の位置で 0.08 倍、8 cm の位置で 0.24 倍となっていた。

3.2.2　温度制御

冷却装置の性能確認試験を行なった。温度制御は、あらかじめパソコンに上限温度を設定しておき、熱電対で測定した温度が設定した上限温度を超えているならば、パソコンと接続された電源からペルチェ素子に電流を流す方法をとった。試料表面温度が温度上限値以下になれば電流を止める。パソコンでの制御は LabVIEW (National Instrument 社製)を使用した。 熱電対は試料表面の端にカプトンテープで設置した。熱電対のセッティングを図 3.26 に示す。

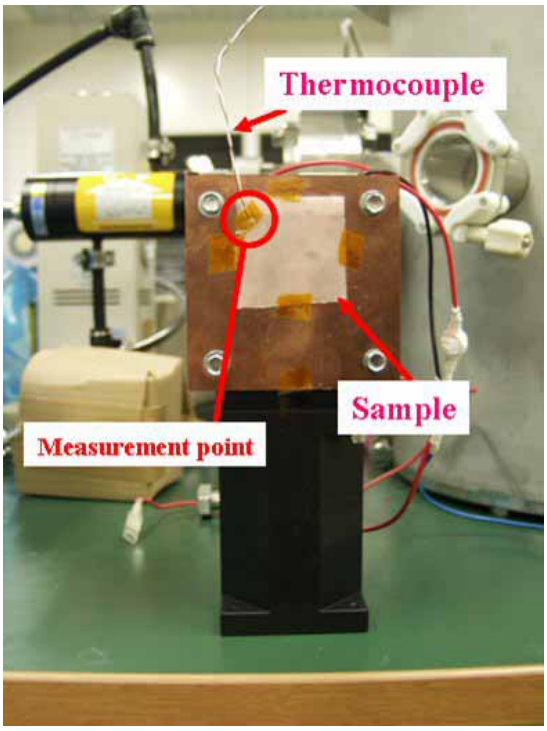


図 3.26　熱電対セッティング

Fig. 3.26　The setting of thermocouple.

まず光を照射していない時、表面温度は 2℃まで低下した。光源の特徴として、図 3.20 および図 3.23、図 3.24 から見て分かるように重水素ランプは長波長の光をほとんど照射せず逆にキセノンランプは長波長領域まで照射している。長波長の光は物体を加熱する作用があり、重水素ランプは加熱作用がほとんどなく、キセノンランプでは加熱作用が大きい。

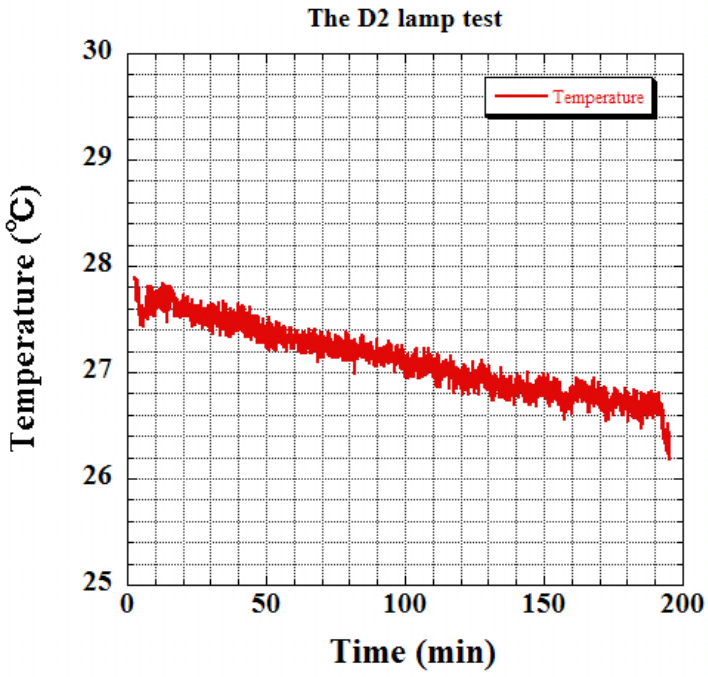


図 3.27　重水素ランプ試験時の温度推移　（試験時間 3 時間 8 分）

Fig. 3.27　The temperature change during the D2 lamp irradiation.

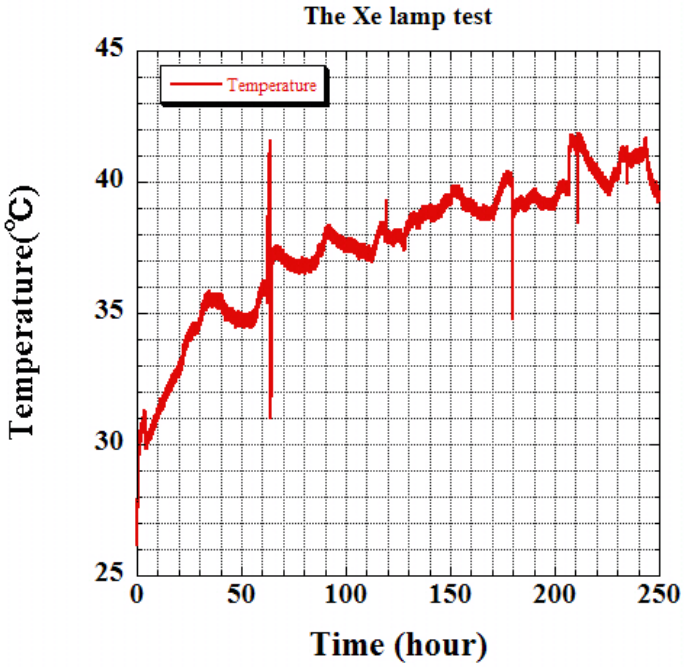


図 3.28　キセノンランプ試験時の温度推移（試験時間 53 時間＋190 時間）

Fig. 3.28　The transition temperature change during the Xe lamp irradiation.

光を照射した状態で試験を行なった際、重水素ランプ、キセノンランプ共に上限温度30℃に設定した。重水素ランプの照射による加熱はほとんどない為上限温度に到達しなかった。よって、ペルチェ素子への電圧入力は常に 0 V であり、試料表面温度は図 3.27 に示すように、室温である 25℃前後であった。

一方、キセノンランプの試験であるが、はじめに冷却装置を使用せずにキセノンランプを照射した。表面温度を測定したところ 70℃前後まで上昇したため、冷却装置によって温度制御を行い、試験を行なった。まず制御電圧を 1.5 V に設定し電源出力電圧を 5.25 V としてペルチェ素子に電圧をかけ、キセノンランプ照射時の温度制御を行なったところ、一旦 15℃まで低下したものの、3 時間ほどで表面温度が 70℃付近まで上昇した。

この失敗の原因は、放熱側での銅ブロックによる排熱が追いつかず、放熱側から冷却側へと熱が流れ、この結果、表面で冷却できなくなったと考えられる。ペルチェ素子は片面が冷却面で反対側は放熱面であるため、ペルチェ素子にかける電圧が大きく冷却の度合いが大きすぎると上手く温度制御できない。以上を踏まえて、制御電圧 0.5 V とし電源出力電圧を 1.75 V とより低い値に設定したところ、放熱側の排熱速度と試料表面の冷却速度が釣り合った。そして、この値で冷却を行ったところ、図 3.28 に示すように、表面は 35~40℃前後をキープすることができた。加熱によって若干上限よりも温度が上がっているものの、その差は少量であるためこの冷却装置は有効であると思われる。

3.2.3 劣化試験設備

真空チャンバ内に試料を設置する為に固定台としてフリースペーサを用いた。これによって冷却装置を持ち上げ、試料の高さを調節して試験を行なった。温度制御は 3.2.2 節と同様の方法で行い、劣化試験設備の様子を図 3.29、試験システムを図 3.30 に示す。

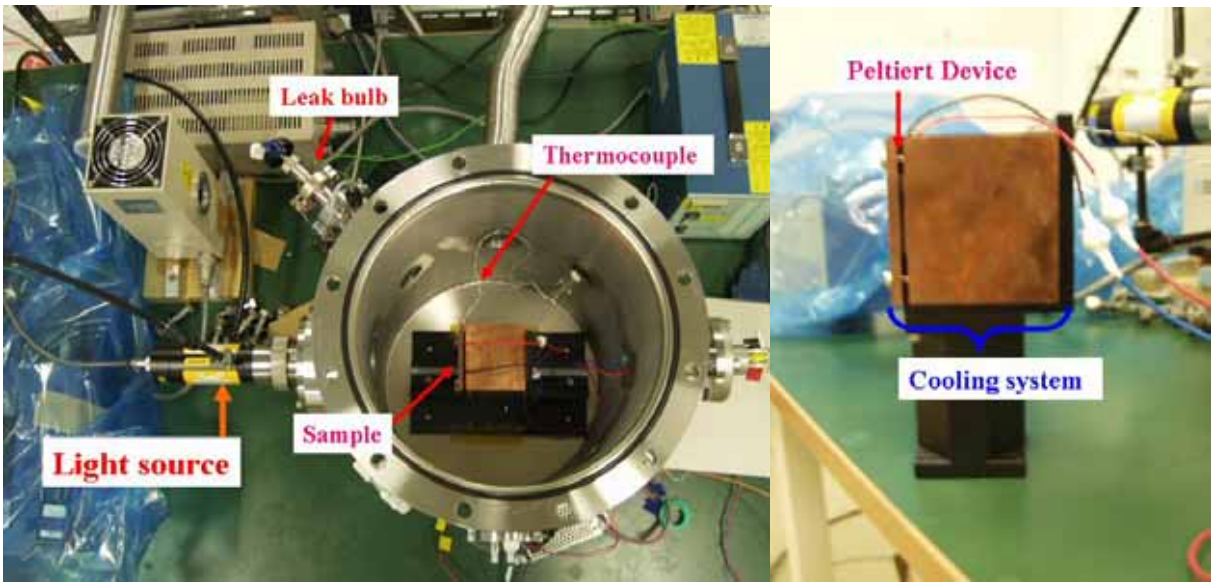


図 3.29　劣化試験セッティングの様子

Fig. 3.29　The picture of test setting.

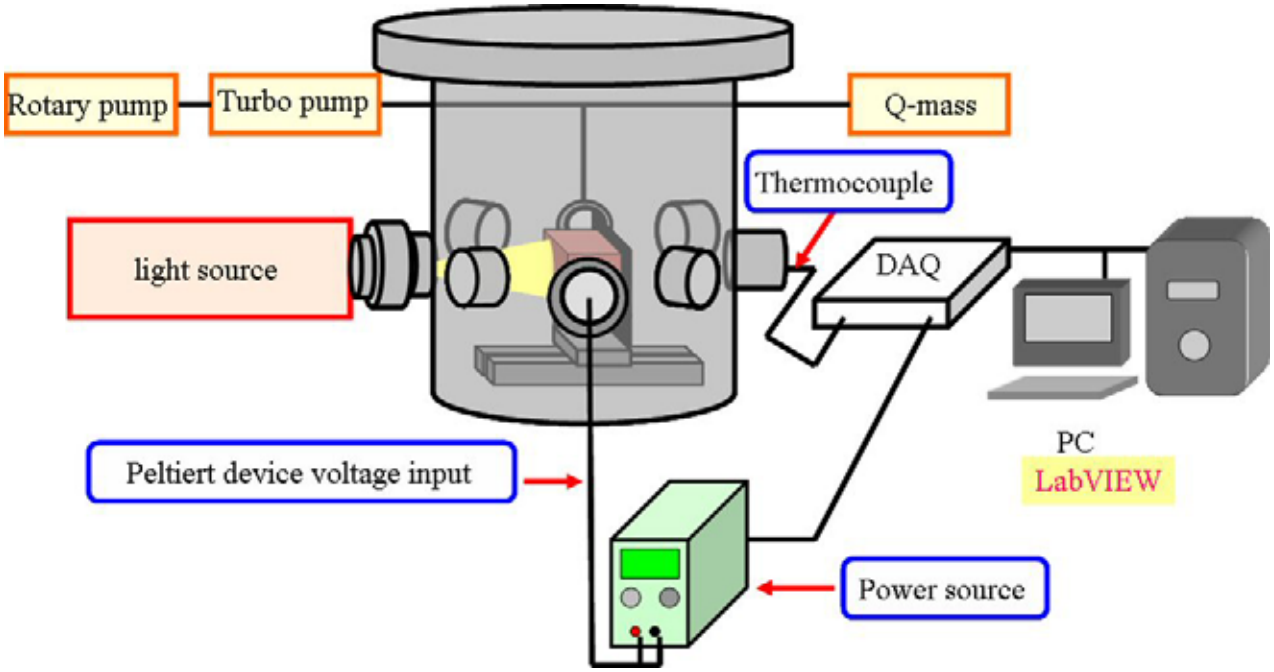


図 3.30　劣化試験システム

Fig. 3.30　The system of deterioration test.

3.3　劣化試験方法

試料には、超高分子量ポリエチレン Hizex million® 厚さ 130 μm (三井化学 社製)を使用した。本試験のポリエチレンは厚さ 130 μm である。図 3.31 に各種膜厚の外観写真、表 3.8 に特性を示す。

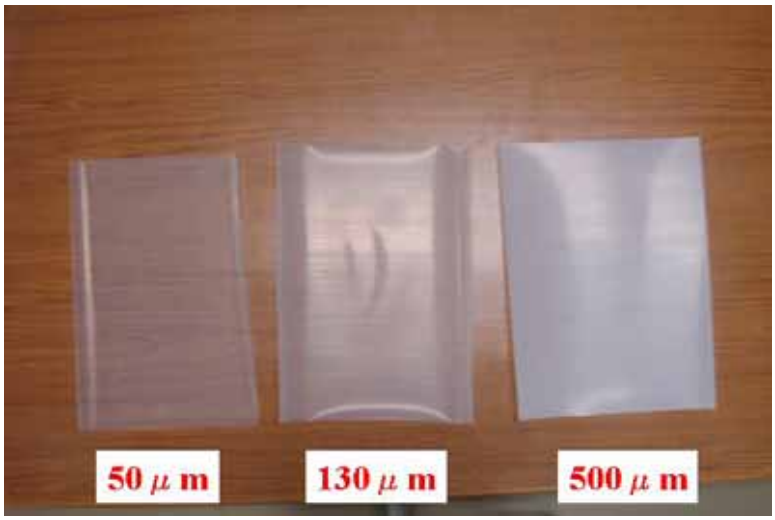


図 3.31　超高分子量ポリエチレン Hizex million®の外観

Fig. 3.31　The picture of Hizex million®.

表 3.8　超高分子量ポリエチレン Hizex million®の特性

Table 3.8　The particular of Hizex million®.

	HD-PE: Hizex million®
Average molecular weight	**50～600 million**
Density	**0.935 g/cm^3**

三井化学のホームページより Hizex million®は、耐衝撃性や耐摩耗性、自己潤滑性に優れており、吸湿がほとんど無い為、膨潤や加水分解が起こらない。また耐薬品性にも優れ、酸やアルカリにも高い安定性を持っている[12]。

各光源の太陽光強度との比較方法は、現在なされている方法に則って行い、重水素ランプでは図 3.20 の 120~200 nm の波長領域での総強度と同波長領域の太陽光総強度を比較し、キセノンランプでは図 3.23 および図 3.24 の 200~400 nm の波長領域で比較した。比較結果は表 3.5、表 3.6 に示した通りである。

初めにキセノンランプの劣化試験を行なった。まず光源から 16.6 cmの位置におけるキセノンランプの総放射強度は表 3.6 より 8.6 W/m^2であり 0.08 Scとなる。この条件で 53 時間照射したので 4.2 ESHとなる。次に光源から 8 cmの位置に移動させた。この時の総強度は 26 W/m^2より 0.24 Scとなる。この条件で 190 時間の劣化試験を行なったので 50 ESHとなる。これより、キセノンランプでは合計 50 ESHの劣化試験となった。

次に重水素ランプを行なった。表 3.6 より波長領域 120~200 nmでの重水素ランプの総放射強度は 1.6 W/m^2である。キセノンランプの劣化試験（試験時間 53+190 時間）の 50 ESH と一致させる為、試験時間は 3.時間 8 分行ない、比較を行なった。

最後に、重水素ランプによる劣化試験を 250 時間行なった。よって、この試験では 4000 ESH となる。尚、すべての試験において、厚さ 130 μm のポリエチレンを使用した。下図に重水素ランプ劣化試験の様子を示す。

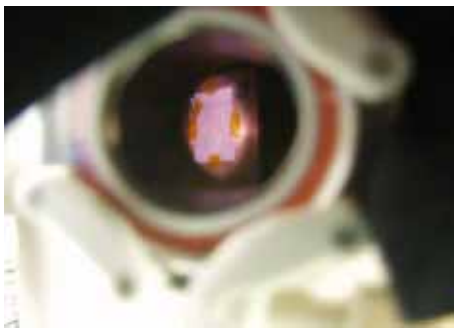


図 3.32　重水素ランプ劣化試験の様子

Fig. 3.32　The picture of D2 test.

3.4 分析装置

劣化前後のポリエチレンはフーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)と X 線光電子分光分析装置 (XPS) を使用し分析を行なった。本研究では、FT-IR Magna 760 (Nicolet 社)と複合表面分析装置 JPS-90XS (日本電子 社)を使用した。

3.4.1 フーリエ変換型赤外分光光度計（**FT-IR:** Fourier Transform Infra-Red Spectrometer）

フーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)は有機物や一部の無機物の分子構造および組成の分析に用いられる。この本研究では透過法と全反射法を用いて分析を行なった。FT-IR の測定原理の詳細は“チャートで見る FT-IR ”錦田晃一、西尾悦雄　著」を参照のこと [13]。

図 3.33　フーリエ変換式赤外分光光度計

Fig. 3.33　The picture of FT-IR.

(a)　透過法

物質内の原子は常に位置や距離を変え運動しておりこれ振動といい、それぞれ固有の振動を持っている。この振動数は固有振動数と呼ばれている。透過法では赤外光を物質に照射し、赤外光の振動数と物質の固有振動数が等しいとき、物質内で赤外光吸収が生じる。このように、物質の固有振動数を測定することによって、物質を構成する結合が判明し、物質の同定が可能となる。詳細については「”チャートで見る FT-IR”、錦田晃一・西尾悦雄　著 [13] 」を参照のこと。測定の流れを図 3.34 に示す。

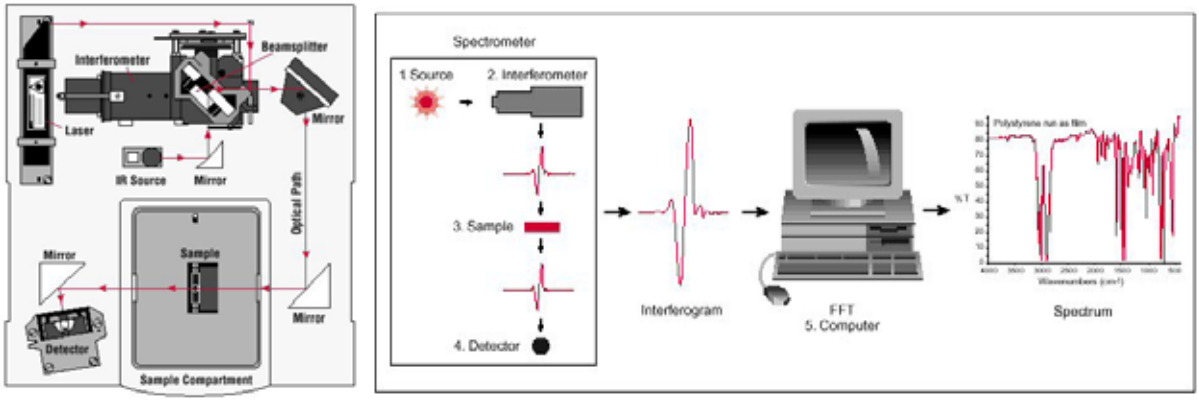


図 3.34　フーリエ変換赤外分光光度計のシステム [14]

Fig. 3.34　The system of FT-IR. [14]

(b)　全反射法

全反射法は ATR (Attenuated Total Reflection)法とも呼ばれ、試料の表面分析に最も用いられる方法である。これは屈折率の大きい物質から屈折率の小さい物質へ光が入射する時、ある角度以上の入射角では光が全反射する現象を利用する分析手法である。その境界面で光が全反射する時、光が滲み出る。この滲み出る光はエバネッセント波(Evanescent Wave)と呼ばれている。反射する際、このエバネッセント波が試料表面で吸収され吸収スペクトルを得ることができる。これより試料表面材料の同定を行なう。屈折率の大きい透明な物質には赤外光を吸収しない物質が使用されて装置に組み込まれ、屈折率の小さな物質が試料となる。この方法では、表面から数 μm 深さ方向の分析を行

なうことが出来る [13]。

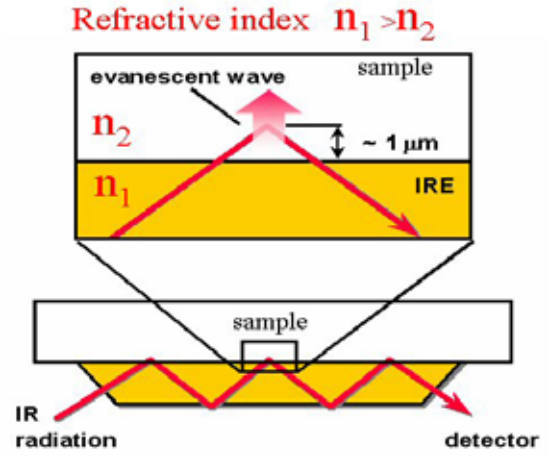


図 3.35　全反射法の原理 [15]

Fig. 3.35　The principle of ATR. [15]

3.4.2　X 線光電子分光分析装置 (XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)

X 線光電子分光分析装置 (XPS)は表面の状態分析によく用いられる分析装置である。分析の原理は、測定試料に X 線を照射し、光電効果によって試料から飛び出てきた光電子のエネルギーを測定するというものである。光電子のエネルギーは、試料を構成する結合によって固有の値を持っているため、これを測定することで、結合と試料を同定することができる。さらに、アルゴンガスで試料をエッチングすることで、表面の汚染物を除去した分析が可能になる。ただし、X 線を照射するため、長時間分析を行なうと、高分子材料などの誘電体は帯電し、表面が破壊される可能性があるため注意が必要である。詳細は「“ 表面分析 ”、染野　壇、安盛　岩雄　編 」を参照のこと [16]。

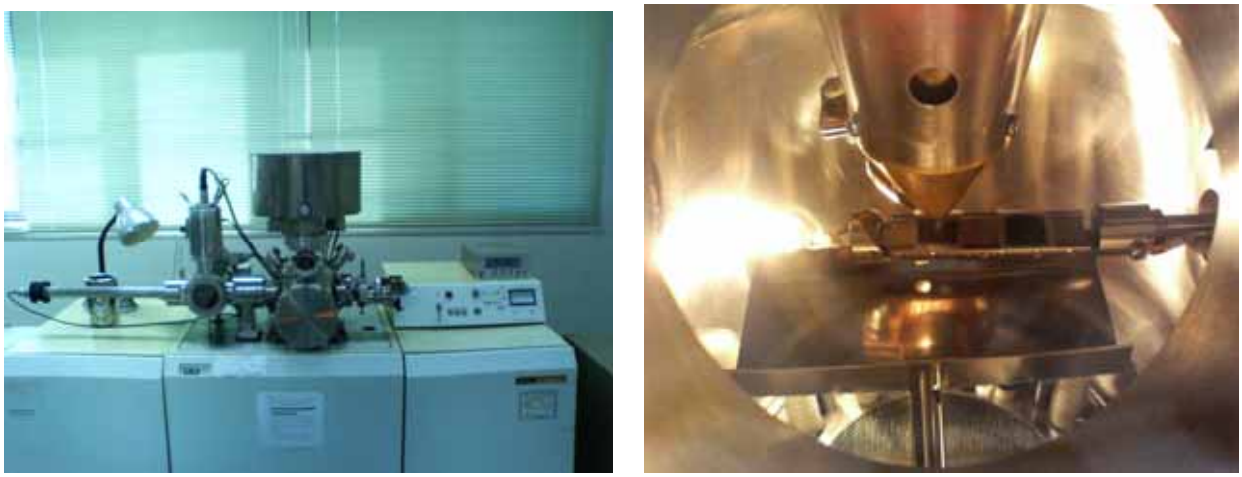


図 3.36　X 線光電子分光分析装置の写真

Fig. 3.36　The picture of XPS.

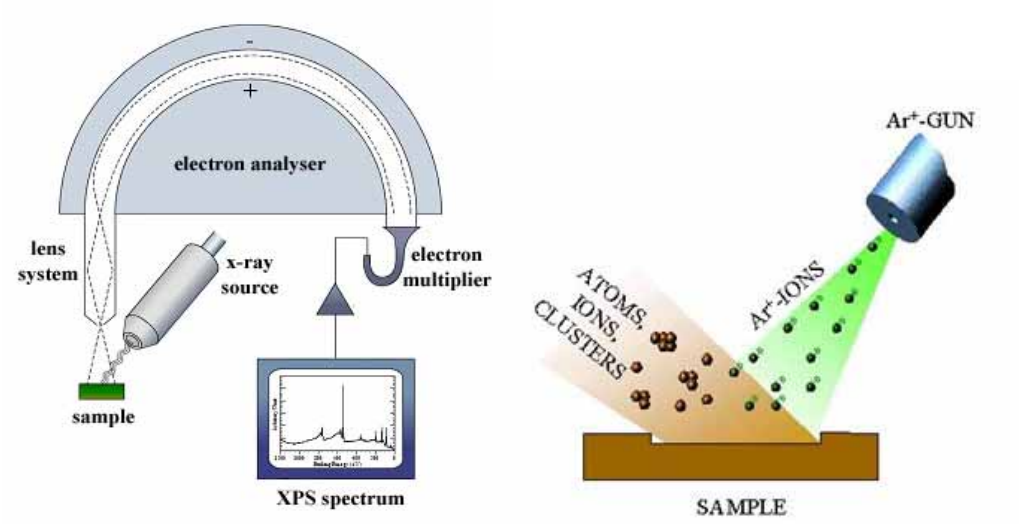


図 3.37　XPS システムとアルゴンエッチング [17]

Fig. 3.37　The system of XPS and Ar etching. [17]

本研究ではXPS分析で得られたデータを解析する為に、Compro8 を使用した。このソフトは日本表面学科のホームページで公開されており、無償でダウンロードすることができる。(http://www.sasj.gr.jp/jpn-index.html)

このソフトを使用して、定性分析、定量分析、状態分析や、XPS 分析結果の波形分離

し、Peak fitting を行なうことが出来る。

図 3.38　XPS 解析ソフト “Compro8”

Fig. 3.38　The XPS analysis software “Compro8”.